

特開平6-172468

(43)公開日 平成6年(1994)5月21日

(51)Int.Cl.	機壳配号	弁内機壳番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 259/02	M R S	7442-4 J		
2/44	M C Q	7442-4 J		
C 0 8 K 3/36				
5/3477				
C 0 8 L 71/12	L Q N	9107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)

(21)出願番号	特開平4-351057	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)12月7日		大阪府大阪市北区豊崎1丁目2番6号
		(72)発明者	新井 雄史 神奈川県横浜市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	片寄 照雄 神奈川県横浜市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 野崎 誠也

(54)【発明の名称】 新規な硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 硬化後に優れた低熱膨張率特性、誘電特性、機械特性、耐薬品性及び耐熱性を示すポリフエニレンエーテル樹脂組成物を得る。

【構成】 不飽和基を有するポリフエニレンエーテル、トリアリル (イソ) シアヌレートおよびシリカを必須成分として所定の組成範囲内にて目的の組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98〜40重量部の不飽和基を含むポリフエニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2〜60重量部のトリアリル(イソ)シアヌレートおよび/またはトリシリシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10〜400重量部のシリカからなることを特徴とする硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項3】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98〜40重量部の不飽和基を含むポリフエニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2〜60重量部のトリアリル(イソ)シアヌレートおよび/またはトリシリシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10〜100重量部のシリカ、および(d)、(a)成分、(b)成分、(c)成分、および(d)成分の和100重量部を基準として5〜90重量部の基材、からなることを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項4】 請求項3記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項5】 請求項4記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリカを含む硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および硬化体と金属箔からなる積層体に關する。本発明の樹脂組成物は、硬化後に優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、寸法安定性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への傾向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした高強度樹脂板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持つていて、この問題を解決する新しい材料としてポリフエニレン

(2)

1

ンエーテルが近年注目を呼び解熱の積層板への応用が試みられている。

【0003】 ポリフエニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハインダ熱性が要求されるため、ポリフエニレンエーテル本来の耐熱性は決して十分とは言えない。即ち、ポリフエニレンエーテルは200℃以上の高温に置かれると変形を起す。こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された細溝の剥離を引き起す。またポリフエニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

【0004】 ポリフエニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する一つの方法として、ポリフエニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフエニレンエーテルとして利用する方法が提案されている。具体例を挙げると、2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールの重合体がJournal of Polymer Science, 第49巻, 267頁(1961)に開示されている。米国特許第3,281,393号および同3,422,622号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。また米国特許第4,634,742号には、ヒニル基置換ポリフエニレンエーテルが開示されている。

【0005】 さらに本発明者らは、先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフエニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフエニレンエーテルを説明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見出した(特開平1-696,288号、同1-696,299号、同1-113,425号、同1-113,426号)。しかし以上の硬化性ポリフエニレンエーテルも、熱膨張係数が従来のポリイミド樹脂などに比べて高かったために、積層板用材料や封止材用途としては寸法安定性という点で十分な場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂の優れた誘電特性と機械特性を損なうことなく、かつ硬化後に優れた耐薬品性、耐熱性に加えて熱膨張係数の低い新規な硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物を提供しようとするものである。以上の部分はプリント配線板用樹脂板および封止材を例に引いて述べたが、本発明の樹脂組成物により熱膨張率の

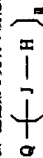
低いヤシ安定性の良好な成化物が得られるので、この樹脂組成物を他の成形体の製造にも好適に用い得ることはいうまでもない。

【0007】

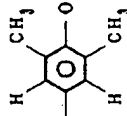
【課題を解決するための手段】本発明者は上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) トリアルキルシリクススレートおよび/またはトリアルキルシリクススレート、(c) シリカを配合することにより、硬化後においては耐薬品性、耐熱性に加えて優れた低熱膨張特性を示す硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成した。本発明は次に述べる5つの発明により構成される。

【0008】すなわち本発明の第1は、(a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98～40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2～60重量部のトリアルキルシリクススレートおよび/またはトリアルキルシリクススレート、および(c)、(a)成分と(b)成分の和を基準として10～400重量部のシリカからなることを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

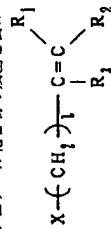
【0009】本発明の第2は、上記第1発明の硬化性が*



【式中、mは1～6の整数であり、Jは次式(II)で表される単位から、實質的に構成されるポリフェニレンエーテル樹脂であり



Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表*



【式中、l、kは各々独立に1～4の整数であり、X、Yは各々独立に塩素、臭素またはヨウ素であり、R₁～R₄は各々独立に水素、メチル基またはエチル基である。】Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/

*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

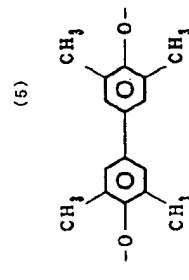
【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



*リフェニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属板からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(1)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(1V)のアルキニルハライドおよび/または一般式(1V)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、





	組 成 (重 量 部)					基 材		
	シリコン エポキシ	TiCl ₃ /TiCl ₄	PCB	シリカ	無機 脂肪	有機 脂肪	重量 (%)	
実施例1.0	A-PPF 75	TiCl ₃ 28	6	セパ1747E-2	42	10	2	20
実施例1.1	A-PPF 55	TiCl ₃ 45	6	セパ1747E-2, セパ1747F 処理	67	10	2	10
実施例1.2	A-PPF 55	TiCl ₃ 45	6	セパ1747E-2, セパ1747F 処理	42	10	2	20
実施例1.3	A-PPF 55	TiCl ₃ 45	6	セパ1747E-2, セパ1747F 処理	21	10	2	20
実施例1.4	A-PPF 40	TiCl ₃ 60	6	セパ1747E-2	42	10	2	20
実施例1.5	A-PPF 40	TiCl ₃ 60	6	セパ1747E-2	42	10	2	20
実施例1.6	A-PPF 60	TiCl ₃ 40	6	7744CDS-433	42	10	2	20
実施例1.7	A-PPF 60	TiCl ₃ 40	6	7744CDS-433	42	10	2	20
比較例5	A-PPF 75	TiCl ₃ 25	5	-	-	10	2	25
比較例6	A-PPF 60	TiCl ₃ 40	6	-	-	10	2	25
比較例7	A-PPF 40	TiCl ₃ 60	6	-	-	10	2	25
比較例8	A-PPF 60	TiCl ₃ 40	6	セパ1747E-2	125	10	2	10

* した組成で各成分を実施例1~6と同様の方法で成形・硬化させ、その熱膨張率を測定した。熱膨張率は対応する実施例の原料値より大きくなく、かつ、
無熱膨張率は3.0℃から15.0℃に原料の温度を上昇させたときの原料所与の増加率と温度の変化分である12.0℃(15.0℃-3.0℃)で割った数値である。

10075]

1001

【要】

	組成 (重量%)			硬化条件		硬化率 (%)	試験性	
	67カドミ- 3-アクリル	TiCl ₄	PEG5	シリカ	温度 (°C)			時間 (分)
実験例1	A-PPG 15	TiCl ₄ 25	5	CaSi ₂ 147H-3	100	30	34	○
実験例2	A-PPG 15	TiCl ₄ 25	5	CaSi ₂ 147H-2	100	30	47	○
実験例3	A-PPG 25	TiCl ₄ 15	5	CaSi ₂ 147H-2, 77H-1	100	30	44	○
実験例4	A-PPG 25	TiCl ₄ 15	5	CaSi ₂ 147H-2, 77H-1, 77H-2	100	30	55	○
実験例5	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	CaSi ₂ 147H-2	100	30	44	○
実験例6	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	CaSi ₂ 147H-2	100	30	44	○
実験例7	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	CaSi ₂ 147H-2	100	30	45	○
実験例8	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	77H-2, ODS-353	100	30	45	○
実験例9	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	77H-2, ODS-353	40	30	56	○
実験例10	A-PPG 15	TiCl ₄ 25	5	-	200	30	45	○
比較例1	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	-	200	30	46	○
比較例2	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	-	200	30	53	○
比較例3	A-PPG 40	TiCl ₄ 10	5	77H-2, ODS-353	500	30	21	×

[0076]

【中核例】0~171

硬化性複合材料：表2に示した各々の組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを覆って含浸を行い、エアークリーン中で乾燥させ、硬化性複合材料を得た。

樹脂体：成形後の厚みが約0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を数枚重ね合わせ、その両面に厚さ3.5μmの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表3に示した。圧力はいずれも20kg/cm²とした。積層性については表3の通りであった。

[0077]

量を10重量部未増量した

100771

【比較例 5-8】シリカの添加量を 10 重量部未満としたものは 10 重量部以上として表 2 に示した組成で各成分をトルクロロエチレン中に溶解するいはば分散させた。この溶液を実験例 5-7 と同様の方法で行なうと、エアーホーピング中硬化が促進された。また前記した硬化促進剤材料は、実験例 7-6 と同様の方法で高純度化し精製を得た。このようにして得た樹脂の物性を以下の方で示した。

1. 耐トリクロロエチレン性
銅箔を除去了た複層体を2.5 mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外觀の変化を目視により観察した。

2. 誘電率、誘電正接

1 MHz で測定を行った。

【0078】3、ハンダ耐熱性
電極を除去した銅製体を2.5mm角に切り出し、280℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4. 銅箔引き剥き強さ
銅箔試片を切り、銅箔から幅2.0mm、長さ10.0mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅1.0mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直な方向に5.0mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機に測定し、その応力の最低値を示した。

【0070】5 林業經濟學

厚さ方向の熱膨張量を昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速さで熱機械分析装置により測定した。

6. 樹脂流れ性
硬化性複合材料材料を3枚重ね170℃にて10分プレス成形機により面圧22 kg/cm²でプレスし、はみ出した樹脂組成物を秤量し、樹脂組成物の体積を求め、これをプレス前の硬化性複合材料中の樹脂組成物の体積で割った値を示した。

100801

10001

10811

***【遊3】

試験項目	硬化温度 (%)	硬化条件		(4) 耐初期劣化性 (外周)	貯電率	膨張/収縮	ハンダ 耐性	断面 引裂強度 (kg/cm ²)	硬度 H-V	試験温度 (°C)
		温度 (°C)	時間 (分)							
実装例1.0	30	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	65
実装例1.1	33	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	72
実装例1.2	38	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	79
実装例1.3	47	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	80
実装例1.4	48	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	78
実装例1.5	45	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	79
実装例1.6	38	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	81
実装例1.7	39	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	78
比較例5	25	300	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	100
比較例6	45	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	107
比較例7	50	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	99
比較例8	18	250	30	○	2.8	0.002	○	0.9	V-O	64

(*) ○: 外観は良好であった ×: 反りや膨れ等が見られた

【0093】電探側1キト7【2】と上針側1
電探側8と

【0082】実施例1および2と比較例1、実施例3と比較例2、および実施例6と比較例3との比較から明らかなように、硬化樹脂組成物の熱膨張特性は10~40℃未満のシリカを混合することによって改善された。

ないことが明らかである。

「0083」また、硬化剤は材料の熱膨張率を抑制し、収縮率を低減させる効果がある。

0とと比較例5、実施例17と比較例6、および実施例7と比較例7との比較から明らかに10~100重量部のシリカを混合する事によって改善された。実施例17と比較例8との比較により、シリカを100重量部を超えて添加すると樹脂の流動性が低下し、かつ引き出し強さが低下して好ましくないことが明らかとなった。又、これらの実施例と比較例から、シリカを混合

27
 化複合材料の化学的性質および電的性質は何等であることがわかる。このことは本発明の積層体が多層プリン
 ト配線用材料として好ましいことを示している。
 【0084】
 28
 系樹脂組成物を用いることにより得られた樹脂特性、機械
 特性、耐薬品性、耐熱性を有しかつ従来になく低熱膨張
 率の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得られ
 る。

【発明の効果】 本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル